

PENGARUH SUHU PRETREATMENT TERHADAP KADAR LIGNIN PADA PEMBUATAN GLUKOSA DARI SEKAM PADI (EKSPERIMENTAL – SIMULASI CFD)

EFFECT OF PRETREATMENT TEMPERATURE ON LIGNIN CONTENT FOR PRODUCING GLUCOSE FROM RICE HUSK (EXPERIMENTAL-CFD SIMULATION)

Novia^{1*}, M. A. Mustafa Hafizudin¹, M. Arif Brilliant Pratama¹

¹Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sriwijaya
Jl. Raya Indralaya–Prabumulih KM. 32 Indralaya Ogan Ilir (OI) 30662

**main contributor and corresponding author*

**Correspondence: novia@ft.unsri.ac.id*

Diterima: 27 Januari 2022; Direvisi: 18 Juni 2022 - 28 Juni 2022; Disetujui: 27 Agustus 2022

Abstrak

Sekam padi merupakan limbah pertanian yang tersedia melimpah dan belum dimanfaatkan secara optimal. Pada penelitian ini, sekam padi dikonversikan menjadi glukosa menggunakan metode *Soaking in Aqueous Ammonia (SAA) Pretreatment* dengan variasi konsentrasi Ammonia (NH₄OH) 20% pada variasi suhu (60, 70, 80, 90 dan 100°C). Pretreatment bertujuan untuk menurunkan kandungan lignin (delignifikasi), setelah itu dilakukan hidrolisis untuk menghasilkan glukosa sebagai bahan baku bioetanol. Simulasi menggunakan CFD ANSYS FLUENT 19.2 dapat memvalidasi tingkat akurasi data eksperimental dari proses pretreatment. Dengan menggunakan CFD ANSYS FLUENT 19.2 dapat dihasilkan kondisi penurunan kadar lignin tertinggi dengan variasi temperatur (60, 70, 80, 90 dan 100 °C) pada kondisi operasi NH₄OH sebesar 5%, 10%, 15% dan 20%. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pretreatment meningkatkan kandungan selulosa dan menurunkan kandungan lignin. Kondisi optimum diperoleh pada konsentrasi ammonia 20 % dan suhu 100 °C dan dengan kadar lignin pada simulasi sebesar 13,26 % dan eksperimental sebesar 16,12 %. Kadar selulosa tertinggi diperoleh sebesar 43,90 %. Kemudian dilanjutkan dengan proses hidrolisis yang menghasilkan kadar glukosa optimum saat menggunakan konsentrasi ammonia 20% dan suhu 100°C sebesar 7,07 ppm.

Kata kunci: *Aqueous Ammonia, Bioethanol, Computational Fluid Dynamics, Hidrolisis, Pretreatment*

Abstract

Rice husks are agricultural wastes which are abundant availability and not utilized optimally. In this research, the rice husks were converted to glucose by using the *Soaking in Aqueous Ammonia (SAA) Pretreatment* method with variations in the concentration of Ammonia (NH₄OH) 20% at variations in temperature (60, 70, 80, 90 and 100 °C). The pretreatment aims to reduce lignin content (delignification), after that hydrolysis was carried out to produce glucose as a raw material of bioethanol. Simulation with CFD ANSYS FLUENT 19.2 validated the the accuracy level of experimental data of pretreatment process. The results showed that pretreatment enhanced cellulose and reduced lignin content. The optimum condition was obtained at ammonia 20%, 100 °C with lignin levels in the simulation of 13.26 % and experimental of 16.13 % respectively. The highest cellulose content is about 43.89 %. Then proceed with the hydrolysis process which produces optimum glucose levels of about 7.07 ppm at ammonia 20%, 100°C.

Keywords: *Aqueous Ammonia, Bioethanol, Computational Fluid Dynamics, Hidrolysis, Pretreatment*

t

PENDAHULUAN

Pada tahun 2040, diperkirakan permintaan energi mengalami kenaikan secara eksponensial sekitar 28% (Kumar et al., 2020). Statistik konsumsi energi global menunjukkan bahwa hanya 3% energi terbarukan yang dipasok saat ini, yang diperkirakan akan meningkat dalam skenario saat ini dari 20% menjadi 80% pada tahun 2050 (Mohapatra et al., 2019). Sementara, ketergantungan yang berlebihan atas cadangan fosil terhambat oleh pasokannya yang terbatas, emisi karbon yang tinggi dan semakin menipis (Ahmad et al., 2018). Kenaikan harga bahan bakar bersamaan dengan berbagai permasalahan iklim sangat mempengaruhi penggunaan cadangan fosil (Mankar et al., 2021). Oleh karena itu, sangat diperlukan untuk mencari sumber energi terbarukan alternatif yang secara efisien dapat mengalihkan ketergantungan manusia atas bahan bakar fosil. Kontribusi sumber energi terbarukan saat ini hanya 23,7% dari total kebutuhan energi (Baruah et al., 2018; Rezanía et al., 2020). Dalam rangka mencapai tujuan jangka panjang ekonomi berkelanjutan berfokus pada "pemulihan dan penggunaan kembali" bahan baku berbasis bio daripada pendekatan industri konvensional "mengambil, membuat dan membuang" bahan baku, dapat memotivasi penggunaan sumber energi terbarukan (Hassan et al., 2018). Bioetanol merupakan bahan bakar alternatif yang dihasilkan dari tumbuhan dengan cara fermentasi glukosa.

Sekam padi mengandung kadar selulosa tinggi sehingga berpotensi untuk dikonversi menjadi bahan bakar alternatif (Novia et al., 2017). Sekam padi tersedia secara luas di Indonesia, khususnya Sumatera Selatan. Biomassa lignoselulosa seperti sekam padi memiliki kandungan selulosa (40-60% dari berat kering), hemiselulosa (20-40%) dan lignin (10-25%) yang terkait satu sama lain dalam ikatan heteromatrix (Kang et al., 2014).

Struktur kristal selulosa yang luar biasa, tingkat polimerisasi yang tinggi

(hingga 10.000 unit), dan adanya jaringan rumit gugus hidroksil terikat secara inter- dan intra-molekul hidrogen dalam selulosa bertanggung jawab atas sifat biomassa lignoselulosa yang rumit dan kaku (Kassaye et al., 2016). Rantai selulosa dihubungkan oleh ikatan hidrogen yang membentuk fibril selulosa menghasilkan ikatan yang kuat pada tanaman (Baruah et al., 2018).

Hemiselulosa adalah heteropolimer bercabang yang terdiri dari gula dengan lima dan enam karbon yang saling terkait melalui hubungan β -1,4 glikosida (Veluchamy et al., 2018). Kehadiran gula di selulosa dan hemiselulosa meningkatkan fungsinya yang secara signifikansi sebagai sumber utama dari beberapa bahan kimia yang mampu dinilai secara ekonomi (Quereshi et al., 2020). Hemiselulosa dan selulosa pada biomasa dapat dihidrolisis menjadi gula oleh sebagian besar campuran enzim xilanase dan selulase komersial, yang selanjutnya dapat difermentasi menjadi bioetanol (Song et al., 2019).

Lignin merupakan makromolekul 3-D yang terdiri dari alkohol sinaphyl, alkohol koniferil, dan alkohol p-coumaryl (Zheng et al., 2017). Fraksi lignin dapat dikatalisis untuk mendapatkan aromatik bernilai tambah yang berbeda (C. Zhang & Wang, 2020). Lignin dapat mengganggu proses konversi selulosa menjadi glukosa. Oleh karena itu dalam mengkonversi sekam padi menjadi glukosa, proses penghilangan lignin (pretreatment) merupakan suatu keharusan.

Pretreatment biomassa dengan amonia cair pada suhu tinggi mengurangi kandungan lignin dan menghilangkan beberapa hemiselulosa sambil mendekristalisasi selulosa. Perendaman dalam amonia cair (*Soaking Aqueous Ammonia-SAA*) pada suhu rendah menghilangkan secara efisien lignin dalam bahan baku dengan meminimalkan interaksi dengan hemiselulosa. Sebagai hasilnya peningkatan luas permukaan dan ukuran pori tercapai. Dibandingkan dengan pretreatment asam, kondisi reaksi pretreatment alkali umumnya lebih ringan

dengan sedikit atau hampir tidak ada inhibitor utama yang dihasilkan selama proses tersebut. Tiga reagen yang biasa digunakan untuk melakukan pretreatment alkali adalah: amonia, natrium hidroksida, dan kalsium hidroksida (J. S. Kim et al., 2016). Beberapa biomasa yang diberi praperlakuan ammonia diantaranya brangkasan jagung (Li et al., 2019; Truong & Kim, 2018; Wang et al., 2020), tongkol janggung (H. Zhang & Wu, 2021), ampas trebu (Raj & Krishnan, 2019; Shi et al., 2019), jerami padi (S. B. Kim et al., 2013), Jerami gandum (Domanski et al., 2016). Namun praperlakuan ammonia pada sekam padi untuk menghasilkan glukosa, belum banyak diteliti.

Peneliti terdahulu (S. B. Kim et al., 2013) juga memberikan praperlakuan aqueous ammonia pada Jerami padi dengan konsentrasi 1,54-28,45% pada suhu 26,36-93,64°C, selama 7,63-88,36 jam, yang menghasilkan index kritanilitas selulosa sebesar 60.23%. Namun, durasi proses praperlakuan yang mereka gunakan terlalu lama). Kombinasi Aqueous Ammonia Soaking (AAS) dan dilute acid pretreatment dilakukan oleh Novia dkk (2014), menggunakan aqueous ammonia dengan konsentrasi 15% dan waktu 2-5 jam serta H₂SO₄ 0,18N, menghasilkan kadar lignin terendah 4,72 %. Peneliti lain (Novia et al., 2020) juga mengkombinasikan Aqueous Ammonia Soaking (AAS) dan dilute acid pretreatment, sekitar 61.97% kandungan lignin dapat dihilangkan pada saat konsentrasi ammonia 20% dan suhu 100 °C. Untuk mempersingkat waktu pemrosesan dan mengurangi konsumsi bahan kimia, maka penelitian ini menggunakan aqueous ammonia konsentrasi 15% dengan waktu praperlakuan 5 jam pada variasi temperatur 60 °C, 70 °C, 80 °C, 90 °C, 100 °C.

CFD (Computational Fluid Dynamics) merupakan suatu alat bantu science berupa software yang menghasilkan prediksi kuantitas dari fenomena aliran fluida berdasarkan hukum konservatif

(massa, momentum dan energi) melalui proses perpindahan fluida. CFD memiliki tiga tahapan utama yaitu *Pre-processing*, *Solving*, dan *post-processing*. Penelitian menggunakan CFD ANSYS FLUENT 19.2 untuk memprediksi fenomena perubahan proses delignifikasi pada media lignoselulose berdasarkan variabel perubahan temperatur dan konsentrasi ammonia. Penelitian pengaruh konsentrasi ammonia dan suhu *aqueous-ammonia pretreatment* terhadap kadar lignin sekam padi, yang dioptimasi dengan pemodelan CFD dan divalidasi secara eksperimental belum pernah diteliti oleh peneliti sebelumnya. Oleh karena itu tujuan dari studi ini adalah untuk meneliti pengaruh konsentrasi ammonia dan suhu pretreatment terhadap kadar lignin pada sekam padi dengan simulasi CFD dan eksperimental. Hasil penelitian ini diharapkan dapat meningkatkan produk glukosa berbahan baku selulosa sekam padi.

BAHAN DAN METODE

Alat

Alat yang digunakan terdiri atas: Komputer yang dilengkapi dengan lisensi Software CFD Ansys Fluent 19.0; Blender (Warning 8010 BU, Amerika); Autoclave (Fully auto SLE-FA, India); Erlenmeyer (Duran, Germany); Beker gelas, Labu ukur dan Gelas ukur (AGC IWAKI cte33, Thailand); Cawan porselen (cole-parmer); Kertas saring, Kertas pH dan pH meter; Pipet volume; Pipet tetes; Corong kaca; Spatula; Batang pengaduk, Hot plate, water bath (Samheung-SH-GW-6 GDN), pengaduk magnetik, Screening dan Spektrofotometer UV-VIS (A & ELAB, China) Screening.

Bahan

Sekam padi diperoleh dari desa Pemulutan Ulu, kecamatan Pemulutan, Kabupaten Ogan Ilir, Sumatera Selatan. Bahan kimia yang digunakan untuk pretreatment dan hidrolisis adalah NH₄OH; H₂SO₄. dari Merck, dan enzim ekstrak kasar dari *Aspergillus niger*.

Simulasi menggunakan CFD ANSYS Fluent 19.2 (ANSYS FLUENT 16.0 Documentation, 2015)

Tahapan Simulasi dengan CFD ANSYS Fluent 19.2 adalah sebagai berikut:

1) *Pre-Processing*: Membuat Geometri Erlenmeyer dan Meshing

2) *Solving*: melakukan *setup* simulasi:

- *General*:

Type: Pressure Based

Vel. Formulation: Absolute

Time: Steady

Gravity: Active (Y=-9,81)

- *Model*:

Energy: On

Viscous: Standard k-e, Standard Wall Fn; Species Transport, Reaction

- *Material: Ammonium Hydroxide, Lignin, Ammonium Lignin, Water (Liquid)*

- *Boundary Condition*:

Species Mass Fractions Inlet:

NH₄OH: 0,2; Lignin: 0,32072, T = 60-100°C

- *Solution Method*:

Scheme: Coupled;

Gradient: Least Square Cell Based;

Pressure: Standard;

Momentum: Second Order Upwind;

Turbulent Kinetic Energy: First Order Upwind;

Turbulent Dissipation Rate: First Order Upwind

- *Run Calculation*:

Number of Iteration: 500

3) *Post-Processing*

Persiapan bahan baku

Sekam padi diperoleh dari desa Pemulutan Ulu, Kecamatan Pemulutan, Kabupaten Ogan Ilir, Sumatera Selatan, Indonesia. Sampel sekam padi dikeringkan dibawah sinar matahari selama ±1 hari. Setelah itu sekam padi kering dihaluskan menggunakan blender hingga ukuran 35 mesh.

Pretreatment bahan baku

Sekam padi yang telah halus kemudian ditimbang sebanyak 50 g, dan dimasukkan kedalam erlenmeyer 1000 mL, kemudian diberi label pada masing-

masing gelas kimia. Larutan NH₄OH sebanyak 500 mL sesuai variasi konsentrasi 20% (v/v) ditambahkan kedalam erlenmeyer 1000 mL, kemudian dipanaskan selama 5 jam pada variasi temperatur 60 °C, 70 °C, 80 °C, 90 °C, 100 °C dan tekanan 1 atm. Selanjutnya sampel didinginkan pada suhu kamar. Fase liquid (filtrat) dan fase padat (residu) dipisahkan dengan pompa vakum, kemudian mengambil fase padat (residu) yang dihasilkan.

Hidrolisis enzimatik

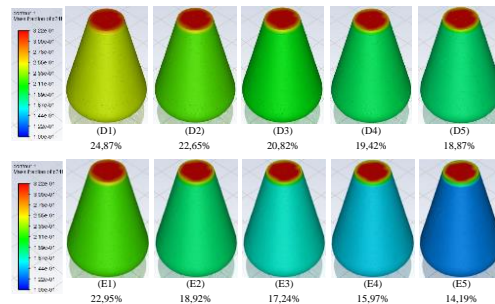
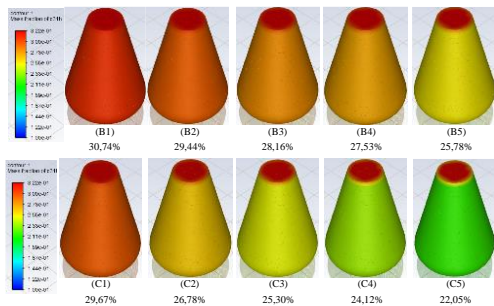
20 g sekam padi dari variasi terbaik pada proses pretreatment, dimasukkan ke dalam erlenmeyer 200 mL. Larutan media (terdiri atas: ekstrak yeast 1 g/L; (NH₄)₂SO₄ 1,5 g/L; K₂HPO₄ 0.7 g/L; MgSO₄·7H₂O 0,15 g/L dan CaCl₂·2H₂O 0.2 g/L) dengan perbandingan 1 : 10 (w/v) ditambahkan ke dalam erlenmeyer yang berisi sampel dan pH diatur ± 5. Kemudian larutan media yang berisi sampel disterilkan dalam *autoclave* pada suhu 121 °C selama 60 menit. Setelah di *autoclave*, bubur sekam padi dibiarkan menjadi dingin dan selanjutnya ditambahkan enzim selulase yang telah dibuat, dengan variasi konsentrasi 10% total fraksi enzim (10% artinya 10 mL enzim per 100 g biomassa kering). Erlenmeyer ditutup rapat dengan gabus, lalu ditempatkan dalam *water bath* pada suhu 50 °C dan diaduk dengan pengaduk magnetik pada kecepatan 200 rpm. Setelah 24 jam, suhu diturunkan menjadi 30 °C. Kadar glukosa yang dihasilkan dianalisis dengan metode DNS, menggunakan alat Spektrofotometri UV-VIS.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Kadar Lignin setelah Proses SAA Pretreatment dengan Simulasi CFD ANSYS Fluent 19.2

Untuk membandingkan hasil simulasi dan data eksperimental, analisa ini berfokus pada komposisi setelah pretreatment Soaking in Aqueous Ammonia (SAA). Gambar 1 menunjukkan fraksi massa lignin setelah dilakukan pretreatment. Secara umum gambar 1

mengilustrasikan distribusi kontur reaksi delignifikasi (penghilangan lignin) di dalam erlenmeyer terjadi secara merata. Pengurangan kadar lignin pada sekam padi seiring dengan meningkatnya temperatur dan konsentrasi larutan ammonia, kecuali pada bagian mulut Erlenmeyer. Hal ini di karenakan bagian inlet feed berada pada bagian mulut erlenmeyer, sehingga fraksi lignin masih tinggi (Novia et al., 2019). Dan diketahui dari kelima simulasi diatas yang memiliki kadar lignin terendah adalah pada kode sampel D5 dengan sisa kadar lignin sebesar 14,19%.



Gambar 1. Kontur Lignin setelah proses delignifikasi.

Tabel 1 memperlihatkan data komposisi sekam padi sebelum dan setelah dilakukan pretreatment secara ekperimental. Tabel 1 memperlihatkan kadar lignin terendah yaitu sebesar 16,13 %, yang diperoleh pada saat konsentrasi ammonia 20% dan suhu pretreatment 100 °C. Hal ini menunjukkan bahwa kadar lignin hasil simulasi mendekati hasil ekperimental.

Tabel 1. Data Komposisi Sekam Padi Hasil Eksperimental

onsentrasi NH ₄ OH	Temperatur (°C)	Kode Sampel	Hasil Analisa Komposisi Sekam Padi				
			HWS (%)	Hemi-Selulosa (%)	Selulosa (%)	Lignin (%)	Abu (%)
Tanpa Pretreatment	-	A1	7,7458	15,7560	30,2683	32,2072	14,0227
	-	A2	7,6938	15,9253	30,1300	32,2221	14,0287
20%	60	B1	9,9667	15,3400	34,6553	27,5701	12,4679
	70	B2	9,0791	14,6372	40,6647	23,0118	12,6071
	80	B3	8,7094	14,4268	41,6708	21,0526	14,1404
	90	B4	8,8528	14,3398	43,7363	19,9462	13,1249
	100	B5	10,9771	13,0934	43,8983	16,1294	15,9019

Pengaruh Temperatur pada SAA Pretreatment terhadap Komposisi Sekam Padi (Eksperimental)

Sekam padi yang belum diberi praperlakuan terdiri dari komposisi kayu lunak dengan persentase dari tiga polimer utama mulai dari 25 hingga 40% (Rapado et al., 2021). Berdasarkan tabel 1 diketahui bahwa kadar selulosa tertinggi yang diperoleh pada temperatur 100°C, yaitu sebesar 43,90%. Ssecara keseluruhan kadar selulosa setelah pretreatment mengalami kecendrungan meningkat seiring dengan meningkatnya temperatur. Hal ini disebabkan oleh

pelepasan ikatan lignin dari biomassa karena proses degradasi lignin, sehingga kadar selulosa meningkat. Dengan meningkatnya kadar selulosa maka konversi menjadi glukosa selama proses hidrolisis akan semakin besar.

Pada tabel 1 dapat dilihat bahwa kadar hemiselulosa menurun seiring dengan bertambahnya temperatur. Dimana pretreatment ini cenderung berpengaruh terhadap peningkatan kadar selulosa, namun kadar hemiselulosa cenderung menurun pada semua variabel pretreatment. Hal ini menjadi demikian karena pretreatment

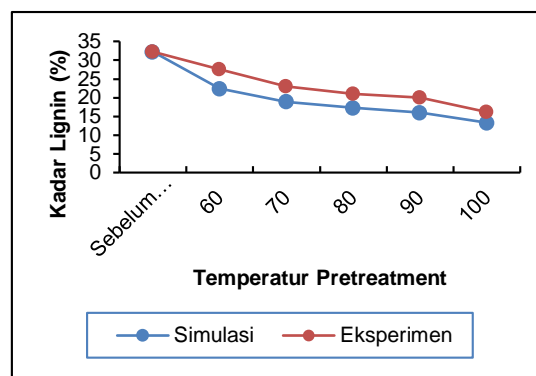
pada dasarnya menyebabkan selulosa, yang merupakan target utama proses hidrolisis menjadi lebih mudah diakses oleh enzim.

Berdasarkan Tabel 1 dapat diperhatikan bahwa kadar lignin terendah diperoleh pada temperatur 100°C, yaitu sebesar 16,13%. Dan secara keseluruhan kadar lignin setelah pretreatment mengalami kecenderungan menurun seiring dengan meningkatnya temperatur. Hal ini terjadi karena perendaman ammonia dapat membuat dinding lignin menjadi hancur dan larut bersama ammonia tersebut (Zhao et al., 2020). Kemudian temperatur yang semakin tinggi dapat mempercepat penghilangan lignin sehingga kadar lignin pada sekam padi setelah pretreatment menurun (Domanski et al., 2016). Pengurangan Lignin adalah prosedur thermo-sensitif yang sangat berbeda untuk berbagai variasi suhu (Chang et al., 2020). Pada kondisi larutan alkali, ammonia membelah hubungan eter dan ester yang ditemukan dalam struktur polimer dengan memasukkan gugus karboksil ke dalam bingkai struktural lignin dan akhirnya melarutkan lignin dan hemiselulosa (Zhao et al., 2020).

Perbandingan Kadar Lignin Hasil Simulasi dengan Eksperimen

Untuk membandingkan hasil simulasi dan data eksperimen, penelitian ini salah satunya berfokus pada validasi hasil akhir setelah pretreatment Ammonia. Gambar 2 menunjukkan perbandingan kadar lignin dari hasil simulasi dan eksperimen yang telah dilakukan. Dari gambar tersebut terlihat bahwa kadar lignin dari hasil simulasi dan eksperimen memberikan hasil cenderung menurun seiring dengan meningkatnya temperatur. Hal ini dikarenakan proses penghilangan lignin berjalan dengan baik. Penurunan kadar lignin dengan peningkatan suhu, sejalan dengan penelitian yang dilakukan oleh Baksi dkk (2019) yang menggunakan bahan baku serbuk gergaji.

Gambar 2. Validasi Kadar Lignin dengan



Simulasi CFD dan Eksperimental.

Hasil Uji Glukosa

Pada penelitian ini, untuk uji glukosa yang telah dilakukan adalah dengan mengambil variabel terbaik proses delignifikasi sebagai sampel yang akan di uji kadar glukosanya, yaitu pada konsentrasi 20% dan temperatur 100°C. Kadar glukosa yang diperoleh adalah sebesar 7,07 ppm. Penelitian yang telah dilakukan sebelumnya oleh (Novia et al., 2020) mencatat bahwa kadar glukosa yang didapat dengan metode pretreatment berbeda dan bahan baku yang sama adalah sebesar 24,17 ppm. Hasil ini berbeda dikarenakan metode delignifikasi mereka lakukan berbeda, yaitu kombinasi pretreatment asam-basa. Lokasi pengambilan sekam padi yang berbeda membuat kondisi awal pada komposisi sekam padi menjadi berbeda pula.

KESIMPULAN

Salah satu upaya untuk mengatasi krisis kelangkaan BBM adalah mencari sumber energi alternatif yang terbarukan seperti bahan bakar bioetanol. Selulosa yang terkandung dalam sekam padi dapat dikonversikan menjadi glukosa dan difermentasi lanjut menjadi bioetanol. Namun lignin yang terkandung dalam sekam padi perlu dihilangkan terlebih dahulu karena dapat menghambat konversi selulosa menjadi glukosa pada saat hidrolisis enzimatik. Penelitian ini menggunakan *Aqueous Ammonia (SAA) Pretreatment* secara simulasi maupun eksperimental. Data simulasi dan eksperimental menunjukkan bahwa

semakin tinggi temperatur *Soaking Aqueous Ammonia (SAA) Pretreatment*, maka semakin tinggi kadar selulosa yang dihasilkan dan semakin rendah kadar lignin. Konsentrasi optimum dalam meningkatkan kandungan selulosa dan menurunkan kandungan lignin terjadi pada konsentrasi pada suhu 100 °C. Dari hasil penelitian diperoleh kadar lignin pada simulasi sebesar 13,26 % dan eksperimental sebesar 16,12 %. Sementara kadar selulosa tertinggi diperoleh sebesar 43,90 %. Untuk validasi simulasi dan eksperimental diperoleh error ± 19 %. Kadar glukosa hasil hidrolisis enzimatis diperoleh sebesar 7,07 ppm pada konsentrasi ammonia 20% dan suhu 100 °C.

DAFTAR PUSTAKA

- Ahmad, E., Jäger, N., Apfelbacher, A., Daschner, R., Hornung, A., & Pant, K. K. (2018). Integrated thermo-catalytic reforming of residual sugarcane bagasse in a laboratory scale reactor. *Fuel Processing Technology*, 171, 277–286. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.11.020>
- ANSYS FLUENT 16.0 Documentation. (2015). ANSYS, Inc.
- Baksi, S., Sarkar, U., Saha, S., Ball, A. K., Kuniyal, J. C., Wentzel, A., Birgen, C., Preisig, H. A., Wittgens, B., & Markussen, S. (2019). Studies on delignification and inhibitory enzyme kinetics of alkaline peroxide pretreated pine and deodar saw dust. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, 143(July), 107607. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.107607>
- Baruah, J., Nath, B. K., Sharma, R., Kumar, S., Deka, R. C., Baruah, D. C., & Kalita, E. (2018). Recent trends in the pretreatment of lignocellulosic biomass for value-added products. *Frontiers in Energy Research*, 6(DEC), 1–19. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2018.00141>
- Chang, X., Bai, Y., Wu, R., Liu, D., & Zhao, X. (2020). Heterogeneity of lignocellulose must be considered for kinetic study: A case on formic acid fractionation of sugarcane bagasse with different pseudo-homogeneous kinetic models. *Renewable Energy*, 162(October), 2246–2258. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.10.029>
- Domanski, J., Borowski, S., Marchut-Mikolajczyk, O., & Kubacki, P. (2016). Pretreatment of rye straw with aqueous ammonia for conversion to fermentable sugars as a potential substrates in biotechnological processes. *Biomass and Bioenergy*, 91, 91–97. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.05.008>
- Hassan, S. S., Williams, G. A., & Jaiswal, A. K. (2018). Emerging technologies for the pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 262(April), 310–318. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.099>
- Kang, Q., Appels, L., Tan, T., & Dewil, R. (2014). Bioethanol from lignocellulosic biomass: Current findings determine research priorities. *Scientific World Journal*, 2014(Ci). <https://doi.org/10.1155/2014/298153>
- Kassaye, S., Pant, K. K., & Jain, S. (2016). Synergistic effect of ionic liquid and dilute sulphuric acid in the hydrolysis of microcrystalline cellulose. *Fuel Processing Technology*, 148, 289–294. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.12.032>
- Kim, J. S., Lee, Y. Y., & Kim, T. H. (2016). A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 199, 42–48. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.085>
- Kim, S. B., Lee, S. J., Lee, J. H., Jung, Y.

- R., Thapa, L. P., Kim, J. S., Um, Y., Park, C., & Kim, S. W. (2013). Pretreatment of rice straw with combined process using dilute sulfuric acid and aqueous ammonia. *Biotechnology for Biofuels*, 6(1), 1–11. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-6-109>
- Kumar, R., Strezov, V., Weldekidan, H., He, J., Singh, S., Kan, T., & Dastjerdi, B. (2020). Lignocellulose biomass pyrolysis for bio-oil production: A review of biomass pretreatment methods for production of drop-in fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 123(November 2019). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109763>
- Li, J., Zhang, H., Lu, M., & Han, L. (2019). Comparison and intrinsic correlation analysis based on composition, microstructure and enzymatic hydrolysis of corn stover after different types of pretreatments. *Bioresource Technology*, 293(August), 122016. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122016>
- Mankar, A. R., Pandey, A., Modak, A., & Pant, K. K. (2021). Pretreatment of lignocellulosic biomass: A review on recent advances. *Bioresource Technology*, 334(March), 125235. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125235>
- Mohapatra, S., Ray, R. C., & Ramachandran, S. (2019). Bioethanol From Biorenewable Feedstocks: Technology, Economics, and Challenges. In *Bioethanol Production from Food Crops* (pp. 3–27). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-813766-6.00001-1>
- Novia, N., Pareek, V. K., Hermansyah, H., & Jannah, A. M. (2019). Effect of Dilute Acid - Alkaline Pretreatment on Rice Husk Composition and Hydrodynamic Modeling with CFD. *Science and Technology Indonesia*, 4(1), 18. <https://doi.org/10.26554/sti.2019.4.18-23>
- Novia, N., Said, M., Jannah, A. M., Pebriantoni, P., & Bayu, M. (2020). Aqueous Ammonia Soaking-Dilute Acid Pretreatment to Produce Bioethanol from Rice Hull. *Technology Reports of Kansai University*, 62(03), 891–900. <https://www.kansaiuniversityreports.com/article/aqueous-ammonia-soaking-dilute-acid-pretreatment-to-produce-bioethanol-from-rice-hull>
- Novia, Pareek, V. K., & Agustina, T. E. (2017). Bioethanol production from sodium hydroxide - Dilute sulfuric acid pretreatment of rice husk via simultaneous saccharification and fermentation. *MATEC Web of Conferences*, 101, 1–5. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201710102013>
- Novia, Windarti, A., & Rosmawati. (2014). Pembuatan Bioetanol dari Jerami Padi dengan Metode Ozonolisis-Simultaneous an Fermentation (SSF) –. *Jurnal Teknik Kimia*, 20(3), 38–48. [https://doi.org/Jurnal Teknik Kimia No. 3, Vol. 20, Agustus 2014](https://doi.org/Jurnal%20Teknik%20Kimia%20No.%203,%20Vol.%2020,%20Agustus%202014)
- Quereshi, S., Ahmad, E., Pant, K. K. K., & Dutta, S. (2020). Insights into Microwave-Assisted Synthesis of 5-Ethoxymethylfurfural and Ethyl Levulinate Using Tungsten Disulfide as a Catalyst. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 8(4), 1721–1729. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b03231>
- Raj, K., & Krishnan, C. (2019). Improved high solid loading enzymatic hydrolysis of low-temperature aqueous ammonia soaked sugarcane bagasse using laccase-mediator system and high concentration ethanol production. *Industrial Crops and Products*, 131(August 2018), 32–40. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.01.032>
- Rapado, P., Faba, L., & Ordóñez, S. (2021). Influence of delignification and reaction conditions in the aqueous phase transformation of

- lignocellulosic biomass to platform molecules. *Bioresource Technology*, 321(December 2020), 124500.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124500>
- Rezania, S., Oryani, B., Cho, J., Talaiekhosravi, A., Sabbagh, F., Hashemi, B., Rupani, P. F., & Mohammadi, A. A. (2020). Different pretreatment technologies of lignocellulosic biomass for bioethanol production: An overview. *Energy*, 199, 117457.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.117457>
- Shi, T., Lin, J., Li, J., Zhang, Y., Jiang, C., Lv, X., Fan, Z., Xiao, W., Xu, Y., & Liu, Z. (2019). Pre-treatment of sugarcane bagasse with aqueous ammonia-glycerol mixtures to enhance enzymatic saccharification and recovery of ammonia. *Bioresource Technology*, 289(April), 121628.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121628>
- Song, K., Chu, Q., Hu, J., Bu, Q., Li, F., Chen, X., & Shi, A. (2019). Two-stage alkali-oxygen pretreatment capable of improving biomass saccharification for bioethanol production and enabling lignin valorization via adsorbents for heavy metal ions under the biorefinery concept. *Bioresource Technology*, 276(December 2018), 161–169.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.12.107>
- Truong, N. P. V., & Kim, T. H. (2018). Effective saccharification of corn stover using low-liquid aqueous ammonia pretreatment and enzymatic hydrolysis. *Molecules*, 23(5).
<https://doi.org/10.3390/molecules23051050>
- Veluchamy, C., Kalamdhad, A. S., & Gilroyed, B. H. (2018). Advanced Pretreatment Strategies for Bioenergy Production from Biomass and Biowaste. In *Handbook of Environmental Materials Management* (pp. 1–19).
https://doi.org/10.1007/978-3-319-73645-7_45
- Wang, L., Cao, Z., Zou, J., Liu, Z., Li, Y., & Wang, Z. (2020). Urea-pretreated corn stover: Physicochemical characteristics, delignification kinetics, and methane production. *Bioresource Technology*, 306(December 2019), 123097.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123097>
- Zhang, C., & Wang, F. (2020). Catalytic Lignin Depolymerization to Aromatic Chemicals. *Accounts of Chemical Research*, 53, 470–483.
<https://doi.org/10.1021/acs.account.s.9b00573>
- Zhang, H., & Wu, J. (2021). Statistical optimization of aqueous ammonia pretreatment and enzymatic hydrolysis of corn cob powder for enhancing sugars production. *Biochemical Engineering Journal*, 174(1), 108106.
<https://doi.org/10.1016/j.bej.2021.108106>
- Zhao, C., Qiao, X., Shao, Q., Hassan, M., Ma, Z., & Yao, L. (2020). Synergistic effect of hydrogen peroxide and ammonia on lignin. *Industrial Crops and Products*, 146(November 2019), 112177.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112177>
- Zheng, Y., Shi, J., Tu, M., & Cheng, Y.-S. (2017). Principles and Development of Lignocellulosic Biomass Pretreatment for Biofuels. In *Advances in Bioenergy* (Vol. 2, pp. 1–68). Elsevier Ltd.
<https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/bs.aibe.2017.03.001>